

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-256975

(43)Date of publication of application : 21.09.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 53/00
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-070905

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 14.03.2000

(72)Inventor : TAKEUCHI YOJI
UKIYOU YOSHIO

(54) LITHIUM NICKEL COMPOUND OXIDE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a lithium nickel compound wherein a part of Ni site is substituted with Mn in which uniformity of the composition of the lithium nickel compound oxide can be maintained, and to use the lithium nickel compound oxide produced with the manufacturing method as a cathode active material so as to obtain a lithium secondary battery having high capacity and an excellent cycle characteristics especially when used at high temperature.

SOLUTION: Ni and Mn as an essential substituted element are separated out in a compound hydroxide by liquid-phase reaction method (precipitation method). Then mixing a lithium compound in this compound hydroxide and calcining and forming the mixed raw materials, the lithium nickel compound oxide is produced. The lithium nickel compound oxide product in this manner is used as a cathode active material and composing a lithium secondary battery.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-256975

(P2001-256975A)

(43)公開日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(51)Int.Cl.
H 01 M 4/58
C 01 G 53/00
H 01 M 10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/58
C 01 G 53/00
H 01 M 10/40

テマコード*(参考)
4 G 0 4 8
A 5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-70905(P2000-70905)

(22)出願日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(71)出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1
(72)発明者 竹内 要二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 右京 良雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(74)代理人 100081776
弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物、その製造方法およびそれを用いた
リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 N_i サイトの一部を M_n で置換したリチウムニッケル複合酸化物の製造において、合成されたリチウムニッケル複合酸化物の組成の均一性を保つことのできる製造方法を提供し、かつ、その製造方法によって製造されたリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いることにより、容量が大きく、サイクル特性、特に高温使用時におけるサイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 液相反応法(析出法)により、 N_i および必須置換元素である M_n を複合水酸化物の形で析出させ、次いで、この複合水酸化物にリチウム化合物を混合し、この混合原料を焼成して、リチウムニッケル複合酸化物を製造する。そして、このように製造したリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用い、リチウム二次電池を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式 $L_i_{1-x}Mg_xNi_{1-y}Mn_yMe_{z/2}O_2$ (Me は Co , Al , Cr , Fe から選ばれる1種以上; $0 \leq x \leq 0.05$; $0.05 \leq y \leq 0.3$; $0 \leq z \leq 0.3$) で表され、結晶構造が層状岩塩構造であるリチウムニッケル複合酸化物の製造方法であって、

マンガン塩および必要に応じマグネシウム塩を溶解した水溶液にアルカリ性水溶液を滴下し、その溶液中に水酸化マンガンおよび前記マグネシウム塩が存在する場合には水酸化マグネシウムからなる第1水酸化物の粒子を析出させる第1水酸化物析出工程と、

前記第1水酸化物の粒子を分散させた溶液にアンモニア水を混合し、pH値を略一定に保ちつつ、ニッケル塩および必要に応じコバルト塩を溶解した水溶液を滴下し、水酸化ニッケルおよび前記コバルト塩が存在する場合には水酸化コバルトを前記第1水酸化物の粒子に付着するように析出させて第2水酸化物を合成する第2水酸化物合成工程と、

前記第2水酸化物と、リチウム化合物および必要に応じマグネシウム、コバルト、アルミニウム、クロム、鉄の1種以上を含有する化合物とを混合して原料混合物を調製し、該原料混合物を焼成して前記リチウムニッケル複合酸化物を合成する複合酸化物合成工程と、

を含んでなるリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項2】請求項1に記載の製造方法によって製造され、組成式 $L_i_{1-x}Mg_xNi_{1-y}Mn_yMe_{z/2}O_2$ (Me は Co , Al , Cr , Fe から選ばれる1種以上; $0 \leq x \leq 0.05$; $0.05 \leq y \leq 0.3$; $0 \leq z \leq 0.3$) で表され、結晶構造が層状岩塩構造であるリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物。

【請求項3】請求項1に記載の製造方法によって製造され、組成式 $L_i_{1-x}Mg_xNi_{1-y}Mn_yMe_{z/2}O_2$ (Me は Co , Al , Cr , Fe から選ばれる1種以上; $0 \leq x \leq 0.05$; $0.05 \leq y \leq 0.3$; $0 \leq z \leq 0.3$) で表され、結晶構造が層状岩塩構造であるリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池に用いることできる正極活物質材料、その製造方法およびその正極活物質材料を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話、パソコン等の小型化に伴い、エネルギー密度の高い二次電池が必要とされ、通信機器、情報関連機器の分野では、リチウム二次電池が広く普及するに至っている。また、資源問題、環境問題から、自動車の分野でも電気自動車に対する要望が高ま

り、電気自動車用電源等の大容量用途の二次電池として、安価であってかつ容量が大きく、サイクル特性が良好なりチウム二次電池の開発が急がれている。

【0003】現在、リチウム二次電池の正極活物質には、4V級の二次電池を構成できるものとして、層状岩塩構造の $LiCoO_2$ が採用されるに至っている。 $LiCoO_2$ は、合成が容易でかつ取り扱いも比較的容易であることに加え、充放電サイクル特性において優れることから、この $LiCoO_2$ を正極活物質に使用する二次電池が主流となっている。

【0004】ところが、 $LiCoO_2$ を構成する元素であるコバルトは、資源量として少なく極めて高価な元素であることから、リチウム二次電池のコストを押し上げる大きな要因となっている。したがって、例えばリチウム二次電池を電気自動車用の電源として用いるような場合、大きな容量を必要とすることから、大量の正極活物質を用いなければならず、高価な $LiCoO_2$ を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は実用化が非常に困難であると考えられる。

【0005】この $LiCoO_2$ に代わって期待されるのが、 $LiNiO_2$ を代表的組成とする層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物である。コバルトと比較して安価なニッケルを構成元素とすることから、コスト面で優れ、また、理論放電容量においては $LiCoO_2$ と大差ないが実効容量（電池を構成した場合に実際取り出すことのできる容量）において優れるという利点から、大きな容量の電池を構成できるものとして期待されている。

【0006】ところが、このリチウムニッケル複合酸化物は、実効容量が大きいことにより充放電に伴い多くのリチウムを吸蔵・脱離するため、自身が大きな膨張・収縮を繰り返すことで構造が崩壊しやすい等の欠点がある。したがって、電池を構成した場合に、繰り返される充放電によって電池の放電容量が減少するという、いわゆるサイクル劣化が問題となる。特に、電池反応が活性化する高温下では一層劣化が進むことから、例えば屋外放置される可能性のある電気自動車用電源等の用途の場合、高温下でのサイクル劣化の少ないと二次電池に求められる重要な特性の一つとなる。

【0007】リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造の安定化を図るべく従来から検討されている技術として、例えば、特開平8-213015号公報等に示すように、結晶構造における Ni サイトの一部を他の金属元素で置換するといった技術が存在する。他元素による置換は、結晶構造が安定化し、充放電の繰り返しによる容量劣化を緩和できるという点で、一定の効果が確認されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来、リチウムニッケル複合酸化物は、それぞれの構成金属元素を単独で含むそれぞれの化合物（例えば、ニッケル化合物、置換元素

化合物、リチウム化合物等)を混合して混合原料とし、これを焼成することによって合成するといった固相反応法によって製造されている。本発明者は、このような固相反応法によって製造されたリチウムニッケル複合酸化物について調査したところ、置換元素を混合原料中に均一に分散させるのが難しく、特に置換元素の存在割合が小さい場合はより難しく、焼成して合成されたリチウムニッケル複合酸化物は、その部分々によって組成がばらつき、組成の均一性に欠けるという欠点を発見した。そして、それぞれの構成元素を単独で含むそれぞれの化合物を混合して焼成する固相反応法で製造され、元素置換されたリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、その組成の不均一によって、充分な放電容量およびサイクル特性が得られないという知見を得た。

【0009】本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、Niサイト等を他元素で置換したリチウムニッケル複合酸化物の製造において、合成されたリチウムニッケル複合酸化物の組成の均一性を保つことのできる製造方法を提供することを課題としている。そしてまた、Niサイト等を置換する元素の種類および置換割合を適切なものとし、かつ、その製造方法によって製造されたりチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いることにより、容量が大きく、サイクル特性、特に高温使用におけるサイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供することを課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物の製造方法は、組成式 $L_i \cdot M_x N_{1-x} M_n M_e O_2$ (M_e は C_o, A_l, C_r, F_e から選ばれる 1 種以上; $0 \leq x \leq 0.05$; $0.05 \leq y \leq 0.3$; $0 \leq z \leq 0.3$) で表され、結晶構造が層状岩塩構造であるリチウムニッケル複合酸化物の製造方法であって、マンガン塩および必要に応じマグネシウム塩を溶解した水溶液にアルカリ性水溶液を滴下し、その溶液中に水酸化マンガンおよび前記マグネシウム塩が存在する場合には水酸化マグネシウムからなる第1水酸化物の粒子を析出させる第1水酸化物析出工程と、前記第1水酸化物の粒子を分散させた溶液にアンモニア水を混合し、pH 値を略一定に保ちつつ、ニッケル塩および必要に応じコバルト塩を溶解した水溶液を滴下し、水酸化ニッケルおよび前記コバルト塩が存在する場合には水酸化コバルトを前記第1水酸化物の粒子に付着するように析出させて第2水酸化物を合成する第2水酸化物合成工程と、前記第2水酸化物と、リチウム化合物および必要に応じマグネシウム、コバルト、アルミニウム、クロム、鉄の 1 種以上を含有する化合物とを混合して原料混合物を調製し、該原料混合物を焼成して前記リチウムニッケル複合酸化物を合成する複合酸化物合成工程とを含んでなることを特徴とする。

る。

【0011】本発明の製造方法の対象となる層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物は、必須置換元素として、Niサイトを置換するMnを選択している。したがって、 $L_i N_i O_2$ の結晶構造を安価な置換元素により強化でき、4V級のリチウム電池を構成できる正極活物質材料であって、安価でありかつサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成できる正極活物質材料となる。

10

【0012】そして、つまり、本発明の製造方法は、固相反応法による合成の前段階として、液相反応法(析出法)により、主に Ni および上記必須置換元素である Mn とを複合水酸化物の形で析出させることを特徴とするものであり、かつ、主に組成中の存在割合の小さい Mn を先に水酸化マンガン粒子の形で析出させ、その水酸化マンガン粒子の周りに、主に Ni を水酸化ニッケルの形で析出させたマンガンニッケル複合水酸化物を合成し、その複合水酸化物を用いて固相反応法による合成に供することを特徴とするものである。このような形態の複合水酸化物は、一つ一つの複合酸化物粒子の組成のバラツキが極めて小さく、続く固相反応法による合成の結果製造されたりチウムニッケル複合酸化物においてもその組成の均一性が保たれることで、結晶性の良好な、また、より結晶構造の安定したリチウムニッケル複合酸化物となる。

20

【0013】また、本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物は、上記本発明の製造方法によって製造され、組成式 $L_i \cdot M_x N_{1-x} M_n M_e O_2$ (M_e は C_o, A_l, C_r, F_e から選ばれる 1 種以上; $0 \leq x \leq 0.05$; $0.05 \leq y \leq 0.3$; $0 \leq z \leq 0.3$) で表され、結晶構造が層状岩塩構造であることを特徴とする。さらに本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含むことを特徴とする。

30

【0014】つまり、本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、Niサイトおよび必要に応じ Li サイトを置換する元素の種類およびその置換割合を適切なものとした上で、上記本発明の製造方法によって製造され、結晶性が良好で結晶構造が安定化していることから、それを正極活物質に含む本発明のリチウム二次電池は、安価であって、放電容量が大きく、かつ、サイクル特性、特に高温環境下の使用におけるサイクル特性の良好なリチウム二次電池となる。

40

【0015】
【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたリチウム二次電池の実施形態について、リチウムニッケル複合酸化物の組成、リチウムニッケル複合酸化物の製造方法、リチウムニッケル複合酸化物の粒子構造、リチウム二次電池の構成の項目に分

50

けて詳しく説明する。

【0016】〈リチウムニッケル複合酸化物の組成〉本発明のリチウム二次電池用正極活物質リチウムニッケル複合酸化物（以下、「本リチウムニッケル複合酸化物」という）は、組成式 $L_i_{1-x}Mg_{x}Ni_{1-y}Mn_yMe_{z}O_2$ （MeはCo, Al, Cr, Feから選ばれる1種以上； $0 \leq x \leq 0.05$ ； $0.05 \leq y \leq 0.3$ ； $0 \leq z \leq 0.3$ ）で表され、結晶構造が層状岩塩構造であるリチウムニッケル複合酸化物である。本リチウムニッケル複合酸化物は、組成式 L_iNiO_2 で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を基本とするもので、置換するサイトおよび置換元素に応じ、種々組成のものがある。

【0017】Niサイトの一部を必須置換元素であるMnで置換した組成式 $L_iNi_{1-y}Mn_yO_2$ で表されるものの他、さらにNiサイトの一部をMe（Co, Al, Cr, Feから選ばれる1種以上）で置換した組成式 $L_i_{1-x}Mg_xNi_{1-y}Mn_yMe_zO_2$ 、さらにLiサイトの一部をMgで置換した組成式 $L_i_{1-x}Mg_xNi_{1-y}Mn_yO_2$ 、さらにMeおよびMgの両者で置換した組成式 $L_i_{1-x}Mg_xNi_{1-y}Mn_yMe_zO_2$ で表されるものであってもよい。なお、本リチウムニッケル複合酸化物の組成式は、その組成式が表す化学量論組成のもののみでなく、製造過程で生じる不可避の不純物を含むもの、あるいは、構成元素の不可避の欠損あるいは過剰を生じるもの等をも含むことを意味する。

【0018】Niサイトの必須置換元素であるMnは、サイクル特性、特に高温時のサイクル特性を改善するという機能を果たすことで、正極活物質としてのサイクル特性を向上させる。また、比較的安価な元素であるため、本リチウムニッケル複合酸化物は安価な活物質材料となる。置換する割合、つまり組成式中のyの値は、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ とする。 $y < 0.05$ の場合は、充分な置換効果が得られず、また、 $y > 0.3$ の場合は、正極活物質としての容量が小さくなりすぎ好ましくない。より望ましくは $0.08 \leq y \leq 0.3$ とするのがよい。

【0019】Niサイトの任意置換元素であるMeは、Co, Al, Cr, Feから選ばれる1種以上を採用することができる。これらのMeは、よりサイクル特性を良好にする等、その種類によってのそれぞれの利点を有する。したがって、それぞれの利点を考慮して置換元素を選択すればよい。また、Meとして、上記種類の元素から1種を選択して単独で置換させることもでき、また2種以上選択して置換させることもできる。

【0020】これらのMeとなる上記元素のうち、例えば、Coは、主に、結晶構造の転移の抑制（单斜晶領域の低減）という機能を果たし、その機能の及ぼす範囲においてリチウムニッケル複合酸化物の結晶構造を安定化する利点がある。また、Coには、元素置換による容量

低下を抑えるとともに、得られる複合酸化物 $L_i(Co, Ni)O_2$ は全固溶型であり、結晶性の低下を最小限にとどめるという利点がある。また、Alは、主に、酸素放出に伴う活物質の分解反応を抑え、熱安定性を向上させるという役割を果たし、安全性に優れたリチウム二次電池を構成できるという利点を有する。したがって、上記それぞれの利点を考慮すれば、Co, Alを任意置換元素Meとして選択することが望ましい。

【0021】NiサイトをさらにMeによって置換する場合、MeによるNiサイトの置換割合、つまり組成式中のzの値は、 $z \leq 0.3$ とするのが望ましい。 $z > 0.3$ の場合は、置換元素の種類によって、正極活物質としての容量が減少しすぎる、本リチウムニッケル複合酸化物のコストが上昇しすぎるといった問題が生じるからである。

【0022】もう1種の任意置換元素であるMgは、Liサイトを置換する。層状岩塩構造の場合、Liは酸素層に挟まれた層を形成している。Liが離脱する場合、Li層の両側にある酸素層の静電斥力が強まり、このことによってもリチウムニッケル複合酸化物は体積変化を起こす。Liサイトの一部をMgによって置換することで、Li層内に嵩高い元素が挿入されることになり、上記酸素層間の静電斥力に起因する結晶構造の変化を小さくすることができる。

【0023】LiサイトをMgで置換する場合、Mgの置換割合、つまり組成式中のxの値は、 $x \leq 0.05$ とするのが望ましい。 $x > 0.05$ の場合は、存在するLiの絶対量が減少すること、および、Liが1価であるのに対しMgが2価であることから、脱離可能なLi量が減少することにより、容量の大きく低下しすぎるからである。

【0024】〈リチウムニッケル複合酸化物の製造方法〉本発明の製造方法は、第1水酸化物析出工程、第2水酸化物合成工程、複合酸化物合成工程とを含んで構成される。以下に、それぞれの工程についてさらに詳しく説明する。

【0025】第1水酸化物析出工程は、マンガン塩および必要に応じマグネシウム塩を溶解した水溶液（以下、「マンガン塩等水溶液」という）にアルカリ性水溶液を滴下し、その溶液中に水酸化マンガンおよびマグネシウム塩が存在する場合には水酸化マグネシウムからなる第1水酸化物の粒子を析出させる工程である。この工程はで、LiサイトをMgで置換させないもの、させるものによって、マグネシウム塩は任意に存在させることができる。なお、Mgによって置換させる場合であっても、本第1水酸化物析出工程によらず、後に説明する複合酸化物合成工程において原料中にMgを添加することができ、その方法を採用することもできる。

【0026】マンガン塩は、水溶性のものであり、硝酸マンガン、塩酸マンガン、硫酸マンガン等を用いること

ができる。また、マグネシウム塩も、硝酸マグネシウム、塩酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等を用いることができる。これらの中では、生成した水酸化物に硫酸根を残さないということを考慮すれば、硝酸塩を用いることが望ましい。

【0027】マンガン塩等水溶液が硝酸マンガンを溶解した水溶液の場合、その硝酸マンガンの濃度が0.1～1Mとなるようにするのが望ましい。マグネシウム塩（例えば硝酸マグネシウム）を溶解させる場合は、製造しようとする本リチウムニッケル複合酸化物におけるLiⁱサイトの置換割合に応じた量を溶解させる。より具体的にいえば、水溶液中に溶解するマグネシウムとマンガンの比が、モル比でx:y（y, zは製造する本リチウムニッケル複合酸化物の上記組成式中の値）程度になるようにすればよい。析出反応を起こさせる際の諸条件等により、その値は、若干化学量論値からずれる場合があり、実際には、予備実験等を行い、その比を決定すればよい。

【0028】上記マンガン塩および必要に応じマグネシウム塩を溶解した水溶液に滴下するアルカリ性水溶液には、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等を用いることができる。この中でも、経済性という点を考慮すれば、水酸化ナトリウム水溶液を用いることが望ましい。水酸化ナトリウム水溶液を滴下させる場合、その水酸化ナトリウム水溶液は、8M程度の濃度のものを使用するのがよい。

【0029】アルカリ性水溶液を滴下することにより、その水溶液のpH値が1.1～1.3程度になるところでその溶液中に水酸化マンガンおよびマグネシウム塩が存在する場合には水酸化マグネシウムからなる第1水酸化物の粒子が析出する。析出反応を均一に行うため、その水溶液を攪拌した状態で反応させることができ。また、反応を迅速に行うため、その溶液を40～80℃に加温して行うことが望ましい。析出する粒子の大きさは、平均粒径で1.0～2.0μmとなるようにするのが望ましく、所望の粒子径の第1水酸化物粒子得ようとする場合、マンガン塩等の濃度、アルカリ性水溶液の濃度、アルカリ性析出反応を起こさせる際の溶液のpH値、アルカリ性水溶液の滴下速度、溶液の攪拌速度、反応温度等を適切な値に制御すればよい。

【0030】第2水酸化物合成工程は、前記第1水酸化物の粒子を分散させた溶液にアンモニア水を混合し、pH値を略一定に保ちつつ、ニッケル塩および必要に応じコバルト塩を溶解した水溶液を滴下し、水酸化ニッケルおよび前記コバルト塩が存在する場合には水酸化コバルトを前記第1水酸化物の粒子に付着するように析出させて第2水酸化物を合成する工程である。

【0031】この工程では、まず、上記第1水酸化物析出工程において析出させた第1水酸化物の粒子を溶液に分散させる。これは、上記上記第1水酸化物析出工程の

終了時の溶液のまま、継続して本工程を行うものであってもよく、また、析出した第1水酸化物を濾別する等して取り出し、新たにイオン交換水等にその第1水酸化物の粒子を分散させるものであってもよい。分散は、溶液を攪拌することによって行うことができる。なお、「第1水酸化物の粒子を分散させた溶液にアンモニア水を混合し」とは、取り出した第1水酸化物を直接アンモニア水に分散させること態様をも含む意味である。

【0032】混合するアンモニア水は、後に滴下するニッケル塩および必要に応じコバルト塩（以下、「ニッケル塩等」という）を錯体を生成させて溶解するために混合するものである。アンモニア水の濃度は、4～6M程度のものを混合するのが望ましい。そして混合後の溶液のpH値が1.0～1.2となるような量を混合することが望ましい。

【0033】次いで、この溶液にニッケル塩および必要に応じコバルト塩を溶解した水溶液（以下、「ニッケル塩等水溶液」という）を滴下する。この工程はで、LiⁱサイトをCo⁰で置換させないものまたはさせるもののいずれを製造するかによって、コバルト塩は任意に存在させることができる。なお、Co⁰によって置換される場合であっても、本第2水酸化物合成工程によらず、後に説明する複合酸化物合成工程によって、原料中にCo⁰を添加することができ、その方法を採用することもできる。

【0034】ニッケル塩は、水溶性のものであり、硝酸ニッケル、塩酸ニッケル、硫酸ニッケル等を用いることができる。また、コバルト塩も、硝酸コバルト、塩酸コバルト、硫酸コバルト等を用いることができる。これの中では、生成した水酸化物に硫酸根等の塩基を残さないということを考慮すれば、硝酸塩を用いることが望ましい。

【0035】ニッケル塩等水溶液が硝酸ニッケルを溶解した水溶液の場合、その硝酸ニッケルの濃度が0.1～1Mとなるようにするのが望ましい。コバルト塩（例えば硝酸コバルト）を溶解させる場合は、本リチウムニッケル複合酸化物におけるNiⁱサイトの置換割合に応じた量を溶解させる。より具体的にいえば、水溶液中に溶解するニッケルとコバルトとの比が、モル比で1-y-z:z（zは製造する本リチウムニッケル複合酸化物の上記組成式中の値であって、他のMeで置換させてない場合の値）程度になるようにすればよい。後の析出反応を起こさせる際の諸条件等により、その値は、若干化学量論値からずれる場合があり、実際には、予備実験等を行い、その比を決定すればよい。

【0036】ニッケル塩等水溶液を滴下することにより、滴下当初には、ニッケル塩等はアンモニアと錯体を形成して溶解する。しかし、滴下量がある一定値をすぎると飽和し、それ以後の滴下によって余剰のニッケル等は、水酸化ニッケルおよびコバルト塩が存在する場合には水酸化コバルト（以下、「水酸化ニッケル等」とい

う) となって析出する。ここで、この溶液中には、上記第1水酸化物の粒子が分散していることから、反応の条件を適正なものとすることにより、水酸化ニッケル等の析出は、この第1水酸化物の粒子を核としてその粒子の周囲を取り巻くように行われ、第2水酸化物が合成される。

【0037】上述した析出反応を行わせるため、析出反応の最中は、pH値を略一定に保つ必要がある。「略一定」とは、pH値の振れが±0.1以下であることを意味する。pH値の振れが大きい場合には、粒度分布が広がるからである。絶対値としては、具体的には、そのpH値が、1.0~1.2の範囲から逸脱しないことが望ましい。pH値が1.0より低い場合は、水酸化物の生成に時間を要することとなり、pH値が1.2より高い場合は、生成した水酸化物の粒径が小さくなるからである。

【0038】水酸化ニッケル等の析出に伴い、その溶液のpH値は低下する。そこでpH値を略一定に保つための手段として、ニッケル塩等水溶液の滴下と同時に、アルカリ性水溶液を適量滴下する手段を採用することができる。この場合滴下するアルカリ性水溶液としては、反応中に揮発するという理由から、アンモニア水を用いることが望ましい。

【0039】したがって、ニッケル塩等水溶液の滴下速度、および、pH値を略一定に保つためにアンモニア水等のアルカリ性水溶液の滴下という手段を用いる場合であればその滴下速度は、水酸化ニッケル等の析出速度を考慮し、反応溶液のpH値の変化が大きくならないように、充分遅い速度とすることが望ましい。また、適加速度が速すぎると、第1水酸化物の粒子に付着するだけでなく、単独で水酸化ニッケル等の粒子が析出することになる。組成の均一性を保持するためには、析出する水酸化ニッケル等はそのほとんどが第1水酸化物の粒子を中心に成長するのが望ましく、その点からしても滴下速度は充分遅いことが望ましい。

【0040】ニッケル塩等水溶液の滴下総量は、上記第1水酸化物に存在するMnと、析出する水酸化ニッケル等に含まれるNiとの比が、モル比で $1-y:y$ (y は製造する本リチウムニッケル複合酸化物の上記組成式中の値であって、他のMeで置換させてない場合を前提とする) 程度になるようにすればよい。析出反応を起こさせる際の諸条件等により、その値は、若干化学量論値からずれる場合があり、実際には、予備実験等を行い、その滴下総量を決定すればよい。

【0041】析出反応を均一に行うため、その水溶液を攪拌した状態で反応させることが望ましい。また、反応を迅速に行うため、その溶液を40~80℃に加温して行なうことが望ましい。第1水酸化物の粒子に付着するよう水酸化ニッケル等を析出させて合成した第2水酸化物の粒子、つまり、上述したように、第1水酸化物粒子を核としてその粒子の周囲を取り巻くように水酸化ニッ

ケル等が析出した第2水酸化物の粒子は、その粒子径が、平均粒径で1.0~2.0μmの粒子となることが望ましい。なお、第2水酸化物は、沈殿物として得られるため、これを濾別、洗浄後、80~120℃の温度で、1~24時間乾燥する等して、次工程に供することができる。

【0042】複合酸化物合成工程は、前記第2水酸化物と、リチウム化合物および必要に応じマグネシウム、コバルト、アルミニウム、クロム、鉄の1種以上を含有する化合物とを混合して原料混合物を調製し、該原料混合物を焼成して前記リチウムニッケル複合酸化物を合成する工程である。つまり、上記第1水酸化物析出工程、第2水酸化物合成工程を経て合成されたマンガンおよびニッケルを含む複合水酸化物を、他の構成元素源となる化合物と混合し、固相反応法によりリチウムニッケル複合酸化物を合成するものである。

【0043】リチウム源としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム等を用いることができる。また、必要に応じ混合される他の構成元素源となる化合物は、マグネシウム源として水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム等を、コバルト源として水酸化コバルト、三四四酸化コバルト等を、アルミニウム源として酸化アルミニウム、シウ酸アルミニウム等を、クロム源として酸化クロム、シウ酸クロム等、鉄源として酸化鉄、シウ酸鉄等をそれぞれ用いることができる。これらの原料は、いずれも粉末状のものを用い、ボールミル、乳鉢等により、乾式または湿式で充分に均一に混合して、原料混合物とする。

【0044】原料混合物の焼成は、大気中、酸素気流中等の酸化性雰囲気中にて行う。焼成温度は、750~900℃とすることが望ましい。焼成温度が低すぎると、反応が進行せず層状構造が未発達で電池容量が小さくなり、また、高すぎると、リチウム層と遷移金属層のミキシングが起こり電池容量が低下するからである。焼成時間は、充分に均一に反応させることができる時間であればよく、12~48時間程度行えばよい。

【0045】このように合成された本リチウムニッケル複合酸化物は、解碎して粉末状のものとすることにより、リチウム二次電池の正極活性物質材料となる。また、粉碎、分級等の工程を経て、粒度調整するものであってもよい。

【0046】〈リチウムニッケル複合酸化物の粒子構造〉本リチウムニッケル複合酸化物は上記本発明の製造方法により粉末状のものとして得られる。この粉末粒子の構造も、正極活性物質としての特性を左右する。本リチウムニッケル複合酸化物は、1次粒子が凝集結合して2次粒子を形成しており、その1次粒子のほとんど(95%以上)が、0.5μm以上10μm以下であることが望ましい。小さすぎる粒径のもの多く含む場合、高温サイクル特性が悪くなり、大きすぎる粒径のものを多く含

む場合は、電極の均一性が得られず充放電特性が安定しないからである。1次粒子の粒子径を調整するには、上記製造方法において、特にpHを厳密に制御、さらにNi塩の滴下速度を制御すればよい。なお、1次粒子の平均粒径は、1μm以上4μm以下であることが望ましい。

【0047】また、本リチウムニッケル複合酸化物では、2次粒子の平均粒径は、7μm以上50μm以下であることが望ましい。2次粒子の平均粒径が7μm未満の場合は、電極合材ペースト調製時にゲル化が起こって電極作製が不可能となり、50μmを超える場合は、塗膜が不均一となるからである。2次粒子の粒子径を調整するには、上記製造方法において、Ni塩の滴下速度を制御、全体の水溶液の温度を制御すればよく、また、合成後の粉碎、分級において行えばよい。

【0048】さらに、本リチウムニッケル複合酸化物は、その比表面積が、BET比表面積において0.05m²/g以上1.0m²/g以下であることが望ましい。比表面積が0.05m²/g未満の場合は、2次粒子径が大きいことを意味し、塗膜が不均一化することとなり、1.0m²/gを超える場合は、2次粒子、1次粒子ともに小さく、ゲル化するからである。比表面積を調整するためには、上記製造方法において、Ni塩の滴下速度を制御、全体の水溶液の温度を制御すればよい。

【0049】〈リチウム二次電池の構成〉本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の製造方法によって製造され、組成式Li_{1+x}Mg_yNi_{1-y}Mn_zMe_xO₂(MeはCo, Al, Cr, Feから選ばれる1種以上; 0≤x≤0.05; 0.05≤y≤0.3; 0≤z≤0.3)で表され、結晶構造が層状岩塩構造であるリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む。正極活物質を除くリチウム二次電池の他の構成要素は、特に限定するものではなく、既に公知のリチウム二次電池の構成に従えばよい。また、本リチウムニッケル複合酸化物は、その組成により種々のリチウムニッケル複合酸化物が存在する。本リチウム二次電池においては、それらの1種を正極活物質として用いるものであってもよく、また、2種以上を混合して用いるものであってもよい。さらに、本リチウムニッケル複合酸化物と既に公知の正極活物質材料とを混合して正極活物質とする構成を採用することもできる。

【0050】本リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とする場合、正極は、例えば、本リチウムニッケル複合酸化物を接着剤で接着して形成することができる。その構成および製造方法は、特に限定するものではなく。既に公知の形態に従えばよい。より具体的に説明すれば、まず、本リチウムニッケル複合酸化物と、導電材と、接着剤とを混合し、これらを分散させるための溶剤を添加して、ペースト状の正極合材を調製する。次に、この正極合材をアルミニウム箔等の正極集電体の表面に

塗工機等により塗布し、乾燥して固形分のみの正極合材を層状に形成すればよい。そしてこの後に、必要に応じ、ロールプレス等の圧縮機により圧縮を行い、活物質密度を高めるものであってもよい。この形態の正極はシート状であり、作製しようとする電池に適合する大きさに裁断等して作製すればよい。

【0051】なお、導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。接着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものでポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。また、分散させるための溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。なお、正極合材中の活物質、導電材、接着剤(固形分のみ)の混合比は、重量比において、正極活物質100重量部に対して、導電材2~20重量部、正極接着剤1~20重量部とすればよく、溶剤の添加量は、塗工機等の特性に応じ適量とすればよい。

【0052】上記正極に対向させる負極は、金属リチウム、リチウム合金等を、シート状にして、あるいはシート状にしたものにニッケル、ステンレス等の集電体網に圧着して形成するものであってもよい。しかしデンドライトの析出等を考慮し、安全性に優れたリチウム二次電池とするために、リチウムを吸蔵・脱離できる炭素物質を活物質とする負極を用いることができる。使用できる炭素物質としては、天然あるいは人造の黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コーカス等の粉状体が挙げられる。この場合は、負極活物質に接着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥して形成する。なお、炭素物質を負極活物質とした場合、正極同様、負極接着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0053】本発明のリチウム二次電池では、一般的のリチウム二次電池と同様、正極および負極の他に、正極と負極の間に挟装されるセパレータ、非水電解液等を構成要素とする。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。また非水電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム塩を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれ

らの2種以上の混合溶媒を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆、LiN(CF₃SO₂)₂等のリチウム塩を用いることができる。

【0054】以上のように構成される本発明のリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型、コイン型等、種々のものとすることができます。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挿入させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体を非水電解液とともに電池ケースを密閉して電池を完成することができる。

【0055】以上、本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたリチウム二次電池の実施形態について説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたリチウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

【0056】

【実施例】上記実施形態で説明した本発明の製造方法に基づき、実際に、本リチウムニッケル複合酸化物製造した。また、これと比較すべく、本発明の製造方法によらないでリチウムニッケル複合酸化物を作製した。そしてそれぞれのリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池を作成し、充放電試験を行いその特性を評価することにより、本リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた本発明のリチウム二次電池が良好な特性を示すことを確認した。以下に、これらについて説明する。

【0057】〈実施例1のリチウムニッケル複合酸化物〉まず、第1水酸化物析出工程では、硝酸マンガンを0.1Mの濃度で溶解した水溶液1000mLに水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pH=12となるようにして、水酸化マンガン粒子を析出させた。次いで、第2水酸化物合成工程では、この溶液に、濃度10Mのアンモニア水溶液を加え、その溶液をpH=10.5となるよう調整した。そこに、0.9Mの濃度で硝酸ニッケルを溶解した水溶液を20mL/minの速度で滴下し、溶液がpH=10.5±0.5の範囲から逸脱しないように、同時に、1.8Mのアンモニア水を20mL/minの速度で滴下した。ちなみに、析出反応に寄与する硝酸マンガンと硝酸ニッケルとの総量比は、MnとNiがモル比で1:9となるような比にした。なお、これらの工程において溶液の温度は約50°Cで一定に保持し、析出反応は常にその溶液を攪拌した状態で行った。上記工程を経て合成された複合水酸化物（第2水酸化物）を、濾別、洗浄後、80°Cで12時間乾燥させ、次工程

10

20

30

40

50

に供した。

【0058】次いで、複合酸化物合成工程では、この複合水酸化物1.00重量部に対し、水酸化リチウム一水和物を46.4重量部混合し、この混合原料を850°Cで24時間焼成し、リチウムニッケル複合酸化物を合成した。解砕して得られたリチウムニッケル複合酸化物は、分析の結果、組成式Li_{0.998}Ni_{0.008}Mn_{0.002}O₂で表されるものであり、その粒子構造は、1次粒子の平均粒径が17μmで、そのほとんどが0.3~3μmの範囲にあり、それらが凝集して2次粒子を形成していた。また、2次粒子の平均粒径は15μmであり、BET比表面積は、約0.3m²/gであった。

【0059】〈実施例2のリチウムニッケル複合酸化物〉上記実施例1の第2水酸化物合成工程において、0.9Mの濃度で硝酸ニッケルを溶解した水溶液の代りに、硝酸ニッケルを0.85Mの濃度でかつ硝酸コバルトを0.05Mの濃度で溶解した水溶液を滴下した。ちなみに、析出反応に寄与する硝酸マンガン、硝酸ニッケルおよび硝酸コバルトの総量比は、Mn、NiおよびCoがモル比で1:8.5:0.5となるような比にした。他の条件は実施例1の場合と同様とした。複合酸化物合成工程では、第2水酸化物合成工程で得られた複合水酸化物1.00重量部に対し、水酸化リチウム一水和物を44重量部混合し、実施例1の場合と同条件で焼成した。得られたリチウムニッケル複合酸化物は、分析の結果、組成式Li_{0.997}Ni_{0.012}Mn_{0.001}Co_{0.057}O₂で表されるものであり、その粒子構造は、実施例1のリチウムニッケル複合酸化物と同程度のものであることが確認できた。

【0060】〈実施例3のリチウムニッケル複合酸化物〉上記実施例1の第1水酸化物析出工程において、硝酸マンガンを0.1Mの濃度で溶解した水溶液の代りに、硝酸マンガンを0.1Mの濃度にかつ硝酸マグネシウムを0.001Mの濃度に溶解した水溶液用いて第1の水酸化物粒子を析出させた。他の条件は実施例1の場合と同様とした。ちなみに、析出反応に寄与する硝酸マンガン、硝酸ニッケルおよび硝酸マグネシウムの総量比は、Mn、NiおよびMgがモル比で1:9:0.001となるような比にした。複合酸化物合成工程では、第2水酸化物合成工程で得られた複合水酸化物1.00重量部に対し、水酸化リチウム一水和物を44重量部混合し、実施例1の場合と同条件で焼成した。得られたリチウムニッケル複合酸化物は、分析の結果、組成式Li_{0.997}Mg_{0.001}Ni_{0.008}Mn_{0.002}O₂で表されるものであり、粒子構造は、実施例1のリチウムニッケル複合酸化物と同程度のものであることが確認できた。

【0061】〈比較例1のリチウムニッケル複合酸化物〉水酸化ニッケルのみを析出法で合成し、その水酸化ニッケルを用いて固相反応法により焼成して合成したりチウムニッケル複合酸化物である。まず、イオン交換水

に濃度 10 M のアンモニア水溶液を混合し、その溶液が pH = 10.5 となるように調整した後、1 M の濃度で硝酸ニッケルを溶解した水溶液を 20 mL/min の速度で滴下し、pH = 10.5 ± 0.5 の範囲を逸脱しないように、同時に、1.8 M のアンモニア水を 20 mL/min の速度で滴下し、水酸化ニッケルを析出させた。なお、析出の過程において、溶液の温度は約 50 °C で一定に保持し、その溶液は常に攪拌状態を保った。析出した水酸化ニッケルは、濾別、洗浄後、80 °C で 12 時間乾燥させた。

【0062】次いでこの水酸化ニッケル 100 重量部に対し、三酸化二マンガンを 8.52 重量部、水酸化リチウム一水和物を 51.3 重量部混合し、この混合原料を 850 °C で 24 時間焼成し、リチウムニッケル複合酸化物を合成した。解碎して得られたリチウムニッケル複合酸化物は、分析の結果、組成式 Li_{0.998} Ni_{0.91} Mn_{0.09} O₂ で表されるものであり、粒子構造は、1 次粒子の平均粒径が 0.2 μm で、そのほとんどが 0.1 ~ 0.3 μm の範囲にあり、それらが凝集して 2 次粒子を形成していた。また、2 次粒子の平均粒径は 11 μm であり、BET 比表面積は、約 0.4 m²/g であった。

【0063】〈リチウム二次電池〉上記実施例および比較例のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いてリチウム二次電池を作製した。正極は、まず、それぞれのリチウムニッケル複合酸化物 85 重量部に、導電材としてのカーボンブラックを 10 重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを 5 重量部混合し、溶剤として適量の N-メチル-2-ピロリドンを添加し、ペースト状の正極合材を調製し、次いで、このペースト状の正極合材をアルミニウム箔集電体の表面に塗布し、乾燥させ、シート状のものを作製した。

【0064】対向させる負極は、人造黒鉛の一種である黒鉛化メソフェーズ小球体 (MCMB) を活物質とした。まず、MCMB の 90 重量部に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを 10 重量部混合し、溶剤として適量の N-メチル-2-ピロリドンを添加し、ペースト状の負極合材を調製し、次いで、このペースト状の負極合

材を銅箔集電体の表面に塗布し、乾燥させ、シート状のものを作製した。

【0065】上記それぞれ正極と負極とを所定の大きさに裁断した後、それらの間にポリエチレン製セパレータを挟んで捲回しロール状の電極体を形成した。そして、その電極体を 18650 型円筒形電池ケースに挿設し、非水電解液を注入し、その電池ケースを密閉して円筒型リチウム二次電池を完成させた。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で 7 : 3 に混合した混合溶媒に、LiPF₆ を 1 M の濃度で溶解したものを用いた。

【0066】実施例 1 のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を実施例 1 のリチウム二次電池とし、以下同様に実施例 2、実施例 3、比較例 1 のリチウムニッケル複合酸化物を用いたリチウム二次電池を、それぞれ実施例 2、実施例 3、比較例 1 のリチウム二次電池とした。

【0067】〈充放電試験とリチウム二次電池の特性評価〉上記実施例および比較例のリチウム二次電池に対して充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、リチウム二次電池が実際に使用される上限温度と見込まれる 60 °C の高温環境下で行った。その条件は、充電終止電圧 4.1 V まで電流密度 2 mA/cm² の定電流で充電を行った後、放電終止電圧 3.0 V まで電流密度 2 mA/cm² の定電流で放電を行うサイクルを 1 サイクルとし、これを 500 サイクルまで繰り返したものとした。

【0068】この充放電サイクル試験の結果として、それぞれのリチウム二次電池の正極活物質単位重量当たりの初期放電容量（1 サイクル目の放電容量）、500 サイクル後の容量維持率（500 サイクル目の放電容量 / 初期放電容量 × 100 %）を、それぞれの正極活物質としたリチウムニッケル複合酸化物の組成および製造過程におけるマンガン源、ニッケル源の態様とともに、下記表 1 に示す。

【0069】

【表 1】

	リチウムニッケル複合酸化物の組成	製造過程における マンガン源、ニッケル源の種類	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率(%)
実施例1	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.00}\text{O}_8$	マンガンニッケル複合水酸化物 ↑	130	85
実施例2	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{O}_8$	↑	122	87
実施例3	$\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_8$	↑	125	86
比較例1	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.00}\text{O}_8$	三酸化ニマンガン、水酸化ニッケル	105	62

【0070】上記表1から明らかなように、本発明の製造方法により製造したリチウムニッケル複合酸化物を用いた実施例のいずれのリチウム二次電池も、ニッケル源となる水酸化ニッケルのみを析出して製造したリチウムニッケル複合酸化物を用いた比較例のリチウム二次電池と比較して、初期放電容量および500サイクル後の容量維持率の両特性において優れたリチウム二次電池となっている。この結果より、Niサイトの一部をMnで置換した正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物において、マンガンニッケル複合水酸化物を原料として焼成する本発明の製造方法によるリチウムニッケル複合酸化物は、容量が大きく、かつ、サイクル特性、特に高温環境下におけるサイクル特性が良好なリチウム二次電池を構成可能な活物質材料となることが確認できる。

【0071】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウムニッケル複合酸化物の製造方法は、Niサイトの一部をMnで置換する層状岩塙構造リチウムニッケル複合酸化物の製造方法を、固相反応法による合成の前段階として、液相反応法(析出法)により、Niおよび必須置換元素であるMnとを複合水酸化物の形で析出させるよう構成するものである。このように構成することで、本発明の製造方法により製造された本リチウムニッケル複合酸化物は、組成の均一性が保たれることで、結晶性の良好な、また、より結晶構造の安定したリチウムニッケル複合酸化物となる。したがって、本リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた本発明のリチウム二次電池は、安価であって、放電容量が大きく、かつ、サイクル特性、特に高温使用下におけるサイクル特性の良好なリチウム二次電池となる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4C048 AA05 AB02 AC06 AD06 AE05
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL12
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02
CJ08 CJ11 CJ13 DJ16 DJ17
HJ02 HJ10 HJ13
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB07
CB12 EA24 FA19 GA02 GA10
GA13 GA14 HA02 HA10 HA13